

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164466

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/016

H01M 4/04

(21)Application number : 10-335936

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.11.1998

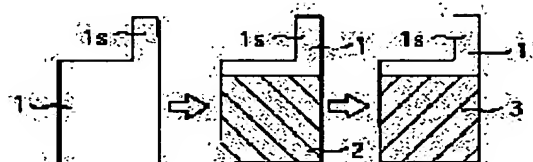
(72)Inventor : OGAWA OSAMU

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE USED FOR CAPACITOR OR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit a current-collector from eluted even if the use period of an electrode becomes longer, by a method wherein a carbon intermediate film or a metal intermediate film nobler than a conductive material film is provided on the collector formed of a conductive material, and an material layer is applied on the carbon intermediate film or the metal intermediate film.

SOLUTION: A deposition unit having a carbon electrode with the sharpened point and a rod-shaped electrode is used and a carbon intermediate film 2 is formed on the surface of a current-collector 1 in a state such that the collector 1 is housed in a vacuum chamber of container of the deposition unit. The thickness of the film 2 is formed in a thickness of several nm, in short, 2 to 7 nm or thereabouts. Here, fine carbon grains are deposited on the collector 1. The reason for the deposition is guessed to be a reason that as the point part of the carbon electrode (k) is sharpened, the contact area of the contact site of the carbon electrode with the rod-shaped electrode is reduced, the electric resistance at the contact site is increased and the caloric value of the carbon electrode is increased. After that, an active material layer 3 is applied on the surface (surface and rear) of the collector 1 formed with the film 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-164466
(P2000-164466A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームド (参考)
H 0 1 G 9/016		H 0 1 G 9/00	3 0 1 F 5 H 0 1 4
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-335938

(22) 出願日 平成10年11月26日 (1998. 11. 26)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小川 修

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

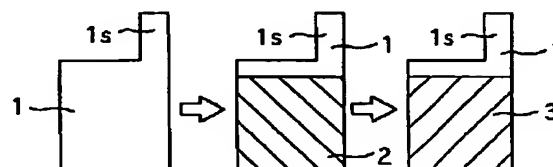
Fターム (参考) 5H014 AA02 AA04 CC01 EE05 EE07

(54) 【発明の名称】 キャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用期間が長くなっても、キャパシタまたは電池の性能の維持に有利なキャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミなどの導電材料で形成された集電体1に、カーボンの中間膜2、または、導電材料よりも貴な金属の中間膜を設け、その上に活物質層3を被覆する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電材料で形成された集電体に、カーボンの中間膜または前記導電材料よりも貴な金属の中間膜を設け、その上に活物質層を被覆することを特徴とするキャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はキャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】キャパシタまたは電池が提供されている。電池は化学変化で生成した電荷を放出するものである。キャパシタは電荷の充電・放電を繰り返すものである。キャパシタまたは電池においては、アルミニウム系等の導電材料で形成した集電体に、活物質層が被覆されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】産業界では、キャパシタまたは電池の性能の一層の向上が要請されている。本発明は上記した実情に鑑みなされたものであり、キャパシタまたは電池の性能の向上に有利なキャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記した課題のもとに鋭意開発をすすめた。そして、導電材料で形成された集電体に、カーボンの中間膜、または、導電材料よりも貴な金属の中間膜を設け、その中間膜の上に活物質層を被覆すれば、キャパシタまたは電池の長期にわたる性能の向上に有利であることを知見し、試験で確認し、本発明方法を完成した。

【0005】キャパシタまたは電池の性能の向上に有利である理由は、次のように推察される。即ち、キャパシタまたは電池が劣化する要因の一つとして、使用期間が長くなると、集電体を構成する導電材料が電解液に溶出し、溶出に基づく集電体の表面性状の劣化が考えられる。図10に示すように、活物質層200の構成成分

(例えば活性炭やカーボンブラック)は一般的に粉末粒子状であり、その構成成分が集電体100と接触している部位は、微視的にみれば、点接触状態またはこれに近い形態と考えられる。そのため、電荷の移動部位の面積が小さく、電流密度が部分的に高くなり、集電体100の溶出を誘発すると考えられる。従って使用初期においては、図8に模式的に示すように集電体100と活物質層200との密着性が良好であったとしても、電解液の存在下において、集電体100を構成している導電材料の溶出が過剰に進行すると、図9に模式的に示すように両者の間に微小隙間300が生成し、集電体100と活物質層200との間の密着性が低下する。これにより活物質層200と集電体100との界面における電気抵抗

の増大を誘発する。これがキャパシタや電池の性能を低下させる要因の一つとなると、本発明者は推察している。

【0006】そこで本発明者は、導電材料で形成された集電体100に、カーボンの中間膜、または、導電材料よりも貴な金属の中間膜を設け、その上に活物質層200を被覆すれば、使用期間が長くなったとしても、集電体100の溶出を抑制でき、キャパシタまたは電池の長期にわたる性能の向上に有利であることを知見し、試験で確認し、本発明方法を完成した。

【0007】すなわち、本発明に係るキャパシタまたは電池に使用される電極の製造方法は、導電材料で形成された集電体に、カーボンの中間膜、または、導電材料よりも貴な金属の中間膜を設け、その上に活物質層を被覆することを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】集電体は箔状のものを採用できる。集電体の厚みはキャパシタまたは電池の種類に応じて適宜選択でき、例えば5~200 μ m、殊に10~100 μ mを採用できる。集電体は導電材料で形成されている。導電材料としてはアルミニウム系を採用できる。アルミニウム系としては、純アルミニウム、アルミニウム合金を採用できる。

【0009】本発明方法においては、カーボンの中間膜、または、導電材料よりも貴な金属の中間膜を集電体に設ける。導電材料よりも貴な金属としては、導電材料がアルミ系である場合には、金、白金、Sn、Cu、Fe、Ag、Ni、Znなどがあげられる。中間膜としては、蒸着、スパッタリング等の物理的成膜手段で形成することができるが、これに限定されるものではない。中間膜の厚みは、電解液の種類、中間層の材質などを考慮して適宜選択でき、上限値としては例えば1000nmまたは500nmを採用でき、下限値としては例えば10nmまたは30nmを採用できる。ただしこれに限定されるものではない。

【0010】本発明方法においては、集電体の全表面に中間膜を生成することができる。あるいは、集電体のうち電解液と触れる部位にのみ中間膜を生成することができる。集電体のうち電解液と触れない部位にマスキングを適宜施すこともできる。本発明方法においては、中間膜の上に、キャパシタまたは電池の活物質層を被覆する。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。本実施例は、電気二重層キャパシタとも呼ばれるキャパシタを適用する例である。まず、導電材料であるアルミニウム(A1:99.99重量%)で形成した箔状の所定サイズの集電体1(図1に模式化して示す)を用いる。集電体1は上端部に耳部1sをもつ。集電体1は、幅が5cm、耳部1sを除く高さが5.5cm、厚みが約50 μ

mである。活物質塗布部は5 cm×5 cmである。

【0012】次に、図3に示すように、先端部を尖らせたカーボン電極80kと棒状電極80mをもつ蒸着装置80を用い、蒸着装置80の容器81の真空室82に集電体1を収容した状態で、集電体1の表面にカーボンの中間膜2を成膜する(図2は模式化して示す)。カーボンの中間膜2の厚みは数nm、つまり2~7 nm程度である。本実施例においては微小なカーボン粒子が集電体1に堆積する。カーボン電極80kの先端部が尖っているため、カーボン電極80kと棒状電極80mとが接触する部位の接触面積が小さくなり、接触する部位での電気抵抗が大きくなり、発熱量が大きくなるためと推察される。

【0013】その後、カーボンの中間膜2を成膜した集電体1の表面(表裏)に活物質層3を被覆する(図1に模式化して示す)。本実施例においては、活物質である活性炭(粒径:10 μm以下)と、導電材であるカーボンブラックと、結着剤であるメチルセルロースとを、所定の割合で混合したペースト状の混合材料を用い、この混合材料を集電体1の中間膜2に被覆することにより、活物質層3(厚み:20~100 μm)は形成されている。活性炭は、表面積が大きく、電気二重層を効率よく生成させ得る。

【0014】本実施例によれば、集電体1に、カーボンの薄膜状の中間膜2を設け、その上に活物質層3を被覆している。このような本実施例においては、後述する試験例においても示すように、集電体1が電解液に溶出することが抑制される。故に、使用期間が長くなっても、キャパシタの性能劣化を抑制するのに有利となる。

(試験例) 本発明者が行った試験例を説明する。この試験では、アルミニウム(A1:99.99重量%)で形成した箔状の集電体1を用いた。集電体1の基本サイズは、幅が3 cm、長さが3 cm、厚みが約50 μmであった。上記した箔状の集電体1の両方(表裏)の表面にカーボンの中間膜2(厚み:数nm)を蒸着で成膜した。次にペースト状の混合材料を集電体1の中間膜2に塗布し、前記した活物質層3(厚み:30 μm)を被覆し、電極Aを得た。

【0015】ペースト状の混合材料は、活性炭(10 μm以下)、カーボンブラック、メチルセルロースを重量比で2:3:3の割合で混合し、更に水を加えて形成した。このように形成した電極Aを、正極および負極として、図4に概念図を示すラボセルに組み込んだ。ラボ

セルは、キャパシタ用電解液70を収容したガラス製の内容器72と、ガラス製の外容器と73、アルゴンガスが封入される封入室74と、正極と負極とを仕切るセパレータ75とをもつ。

【0016】このラボセルを用いて、充放電試験を行い、A1溶出量、つまり電解液に含まれるA1量をプラズマ発光分析(ICP)により測定した。充放電試験は、0~3.5 Vのサイクル(0.5サイクル/分)を1時間行った。ラボセルに収容されたキャパシタ用電解液70は、溶媒がプロピレンカーボネイト、電解質が(C₂H₅)₄NBF₄、電解質の濃度が1 mol/リットルとした。

【0017】別の試験例として、前記したカーボンの中間膜2に代えて、金の中間膜2Bを成膜した。成膜にあたり、真空室90aをもつ成膜装置90を用い、金で形成したターゲット91(負極)を真空室90a内の集電体1(正極)に対面させるとともに、真空室90aを高真空雰囲気(1~10 Pa)し、ターゲット91と集電体1との間にグロー放電92を発生させ、ターゲット91から発生した金の微粒子を集電体1に堆積させて中間膜2Bを成膜した。なお集電体1を裏がえして集電体1の表裏の双方に成膜した。

【0018】成膜装置90の付属メータ(電流値から換算)によれば、金の中間膜2Bの厚みは約30 nmであった。その後に活物質層3を前述と同様な条件で被覆し、電極Bを形成した(図6参照)。この電極Bについても、同様にラボセルに組み込み、充放電試験を行い、電解液に含まれているA1量をICP分析により測定した。

【0019】また比較例として、同様な箔状の集電体を用い、中間膜を形成することなく、その集電体に活物質層を被覆し、電極Cを形成した。この電極Cについても、同様にラボセルに組み込み、充放電試験を行い、電解液に含まれているA1量をICP分析により測定した。試験結果を表1に示す。表1に示すように、カーボンの中間膜を成膜した電極Aの場合にはA1溶出量4.6 ppmであり、A1溶出量が抑えられていた。金の中間膜を成膜した電極Bの場合にはA1溶出量0.2 ppmであり、A1溶出量が一層抑えられていた。中間膜が形成されていない比較例の電極Cの場合には、13.3 ppmであり、A1溶出量が大きかった。

【0020】

【表1】

BEST AVAILABLE COPY

電 極	中間膜	電解液に含まれるAl量
実施例品 電極A	カーボン	4.6ppm
実施例品 電極B	金	0.2ppm
比較例品 電極C	なし	13.3ppm

(適用例) 本適用例は、電気二重層キャパシタとも呼ばれるキャパシタを適用した例である。図7はその概念図を示す。図7に示すように、キャパシタ60は、電解液61を収容した密閉容器62と、正極用の箔状をなす集電体63と、集電体63に被覆された正極用活物質層64と、負極用の箔状をなす集電体65と、集電体65に被覆された負極用活物質層66と、セパレータ67と、正極用の集電体63につながる正極端子68と、負極用の集電体65につながる負極端子69とを備えている。正極用の集電体63と正極用活物質層64とで正極7Aが形成されている。負極用の集電体65と負極用活物質層66とで負極7Bが形成されている。多数個の正極7A及び多数個の負極7Bがその厚み方向において積層されている。図7は概念図のため、個数を省略している。本適用例においても、正極用の集電体63、負極用の集電体65には、カーボンの中間膜、あるいは、金の中間膜が成膜されている。

【0021】

【発明の効果】本発明方法によれば、使用期間が長くなっても、集電体を構成する導電材料の電解液への溶出を、従来技術に比較して抑制できる。そのため従来技術に比較して、集電体と活物質層との間における電気抵抗の増大を抑制するのに有利となる。故に使用期間が長く

なっても、キャパシタまたは電池の性能劣化を抑制するのに有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】電極の製造過程を模式的に示す側面図である。

【図2】カーボンの中間膜をもつ集電体に活物質層を被覆した状態を模式的に示す断面図である。

【図3】カーボンの中間膜を集電体に成膜する過程を示す構成図である。

【図4】試験で用いたラボセルの概念図である。

【図5】金の中間膜をもつ集電体に成膜する過程を模式的に示す構成図である。

【図6】カーボンの中間膜をもつ集電体に活物質層を被覆した状態を模式的に示す断面図である。

【図7】キャパシタに適用した状態の概念図である。

【図8】従来技術に係り、集電体に活物質層を被覆した状態を模式的に示す断面図である。

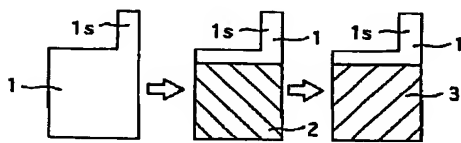
【図9】従来技術に係り、集電体と活物質層との間に隙間が生成した状態を模式的に示す断面図である。

【図10】活物質層を構成している活性炭等が集電体に接触している形態を想像して示す構成図である。

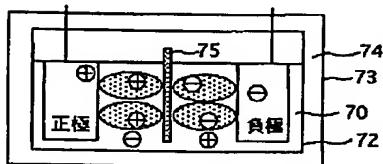
【符号の説明】

図中、1は集電体、2、2Bは中間膜、3は活物質層を示す。

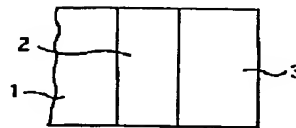
【図1】



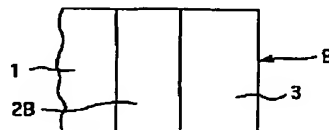
【図4】



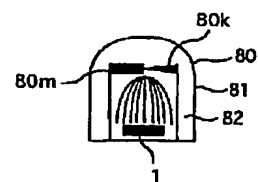
【図2】



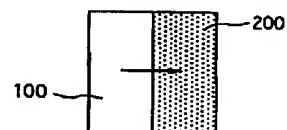
【図6】



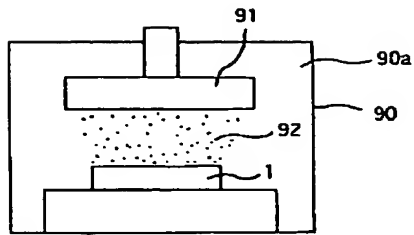
【図3】



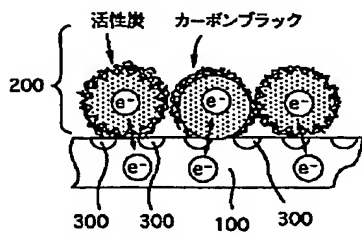
【図8】



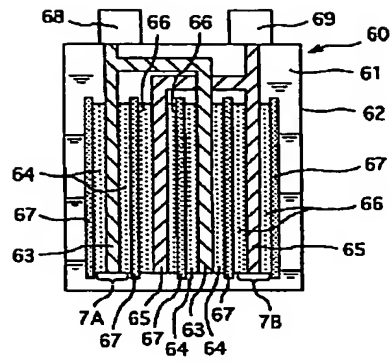
【図5】



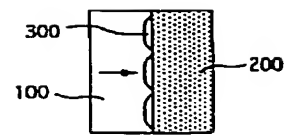
【図10】



【図7】



【図9】



BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)